

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 31 26 265 A 1

⑤① Int. Cl. 3:
C 07 C 45/50
C 07 C 47/02

②① Aktenzeichen:
②② Anmeldetag:
④③ Offenlegungstag:

P 31 26 265.1
3. 7. 81
20. 1. 83

⑦① Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Richter, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen,
DE; Kummer, Rudolf, Dipl.-Chem. Dr., 6710 Frankenthal,
DE; Schwirten, Kurt, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen,
DE

⑤④ Verfahren zur Hydroformylierung olefinisch ungesättigter Verbindungen

Hydroformylierung olefinisch ungesättigter Verbindungen mittels Rhodium/Triarylphosphin-Katalysatoren, indem man solche Katalysatoren dieser Art verwendet, bei denen das Triarylphosphin der allgemeinen Formel I



I

entspricht, in welcher mindestens einer der Reste R eine m-Fluorphenyl-, m-Chlorphenyl-, p-Methoxycarbonyl- oder p-Trifluormethylgruppe und die übrigen Reste die Phenylgruppe bedeuten.
(31 26 265)

DE 31 26 265 A 1

Best Available Copy

03.07.81

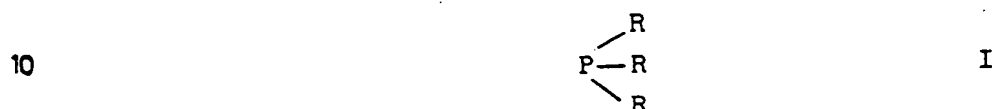
3126265

BASF Aktiengesellschaft

O.2.0050/035249

Patentansprüche

1. Verfahren zur Hydroformylierung olefinisch ungesättigter Verbindungen mittels Rhodium/Triarylphosphin-Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Katalysatoren dieser Art verwendet, bei denen das Triarylphosphin der allgemeinen Formel I



entspricht, in welcher mindestens einer der Reste R eine m-Fluorphenyl-, m-Chlorphenyl-, p-Methoxycarbonyl- oder p-Trifluormethylgruppe und die übrigen Reste die Phenylgruppe bedeuten.

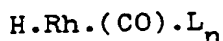
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß alle drei Reste R in I eine der genannten Gruppen bedeuten.

Verfahren zur Hydroformylierung olefinisch ungesättigter Verbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Hydroformylierung olefinisch ungesättigter Verbindungen mittels Rhodium/Triarylphosphin-Katalysatoren.

Dieses Verfahren, sieht man von der erfindungsgemäßen Verbesserung ab, ist in seinen zahlreichen Ausgestaltungen allgemein bekannt (z.B. aus der DE-OS 17 93 069), so daß nähere Ausführungen sich hierzu erübrigen. Grundsätzlich gestattet es die Herstellung von Aldehyden unter relativ milden Reaktionsbedingungen, und außerdem erhält man hohe Anteile an n-Aldehyden, wenn man von α -olefinischen Verbindungen ausgeht.

Als Katalysatoren dienen bei diesem Verfahren Rhodium-carbonylkomplexe, die als stabilisierende Liganden Triarylphosphine wie hauptsächlich Triphenylphosphin enthalten. Diese Katalysatoren bilden sich unter den Hydroformylierungsbedingungen in situ aus Rhodiumverbindungen wie Rhodiumoxid, Rhodiumchlorid, Rhodiumacetat oder Rhodiumacetylacetonat einerseits und den Triarylphosphinen L andererseits und liegen bei der Reaktion vermutlich als Hydridokomplexe des Typs



$n = 2 \text{ oder } 3$

vor, die man auch unmittelbar als Katalysatoren einsetzen kann.

Da es allgemein bekannt ist, daß Verlauf und Ergebnis der Hydroformylierung von der Art des stabilisierenden Liganden abhängen, lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, die

03.07.81

3126265

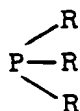
BASF Aktiengesellschaft

3
- 2 -

O.Z0050/035249

Hydroformylierung durch Verwendung bestimmter Triarylphosphine effektiver als bisher zu gestalten, und zwar besonders im Hinblick auf ein höheres n/iso-Verhältnis der aus α -olefinischen Verbindungen entstehenden Aldehyde sowie im
5 Hinblick auf eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und damit einer Erhöhung des Umsatzes und der Raum-Zeit-Ausbeute.

Demgemäß wurde gefunden, daß sich Triarylphosphine der allgemeinen Formel I



I,

15 in der mindestens einer der Reste R eine m-Fluorphenyl-, m-Chlorphenyl-, p-Methoxycarbonyl- oder p-Trifluormethylgruppe und die übrigen Reste die Phenylgruppe bedeuten, besonders gut als Liganden in Rhodiumcarbonylkomplex-
20 -Katalysatoren für die Hydroformylierung eignen.

Bevorzugt werden hierbei solche Triarylphosphine I, in denen alle drei Reste R für eine der genannten Gruppen stehen.

25 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Triarylphosphine I sind als solche bekannt und nach verschiedenen bekannten Methoden erhältlich.

30 Sie bewirken unter gleichen Reaktionsbedingungen gegenüber dem Triphenylphosphin im Falle der Hydroformylierung α -olefinischer Verbindungen eine Erhöhung des n/iso-Verhältnisses der entstehenden Aldehyde sowie allgemein eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Dies bedeutet, daß man zur Erzielung der gleichen Wirkung, wie sie
35

mit Triphenylphosphin erreicht werden kann, unter milderen Bedingungen oder unter Einsparung des teuren Katalysatormetalls oder mit kleineren Reaktoren arbeiten kann.

5 Im übrigen nimmt man die Hydroformylierung in der für die
Verwendung von Rh/Triarylphosphin-Komplexen bekannten
Weise vor, d.h. bei einem Gesamtdruck von 5 bis 30 bar,
bei einer Temperatur von 80 bis 150°C, einem molaren
H₂/CO-Verhältnis von 4 : 1 bis 1 : 1 sowie vorzugsweise
10 in Gegenwart eines Überschusses des Triarylphosphins I bis
zu etwa 100 mol I/mol Rh. Die Menge des Rhodiums (als Me-
tall gerechnet) beträgt vorzugsweise 100 bis 500 mg pro
kg des Reaktionsgemisches. Als Lösungsmittel dienen ent-
weder die Verfahrensprodukte und deren hochsiedende, bei
15 der Reaktion entstehenden Folgeprodukte, Stoffe, welche
diesen Folgeprodukten ähneln (z.B. 2,2,4-Trimethylpentan-
-1,3-diol-monoisobutyrate) oder sonstige inerte organische
Flüssigkeiten.

20 Grundsätzlich kann das Verfahren auf beliebige olefinisch
ungesättigte Verbindungen angewandt werden, jedoch hat
es wegen der Verbesserung des n/iso-Verhältnisses der
entstehenden Aldehyde die größte Bedeutung für die Hy-
droformylierung α -olefinischer Verbindungen, darunter be-
25 sondern von C_3 - C_{12} -Alk-1-enen.

Man kann die Hydroformylierung wie üblich kontinuierlich oder diskontinuierlich vornehmen, und auch die Aufarbeitung des Hydroformylierungsgemisches auf das Verfahrensprodukt sowie die Rückgewinnung des Katalysators bieten keine Besonderheiten.

03.07.81

3126265

BASF Aktiengesellschaft

- 5 -

O.Z. 0050/035249

Beispiel

Verschiedene Gemische aus je 20 ml Propylen, 300 g 2,2,4-
-Trimethylpentan-1,3-diol-monoisobutytrat, 50 mg Rhodium-
5 dicarbonylacetylacetonat (= 0,18 mmol Rh) und 18 mmol Tri-
phenylphosphin bzw. eines Triarylphosphins PR_3 wurden bei
unterschiedlichen Temperaturen T und unterschiedlichen Ge-
samtdrücken p eines äquimolaren CO/H_2 -Gemisches der Hydro-
formylierung unterworfen. Bis zu einem Umsatz von 95 % nahm
10 die Reaktion jeweils t Minuten in Anspruch.

Danach wurde das Reaktionsgemisch wie üblich gaschromato-
graphisch auf n- und iso-Butyraldehyd analysiert, wobei
die auf den Umsatz (95 %) bezogene Gesamtausbeute a und die
15 hierauf bezogene Ausbeute b an n-Butanal bestimmt wurden.
Ferner wurde in der dritten Versuchsreihe die relative
Reaktionsgeschwindigkeit v, bezogen auf die Reaktionsge-
schwindigkeit im Falle des Triphenylphosphins, aus dem
jeweiligen Anfangsbereich der Zeit-Gasaufnahme-Funktion,
20 ermittelt. Die einzelnen Bedingungen dieser Versuche
sowie deren Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt,
aus welcher die Überlegenheit der erfindungsgemäß zu ver-
wendenden Triarylphosphine über das Triphenylphosphin un-
mittelbar hervorgeht.

25

30

35

000781

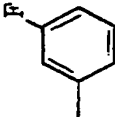
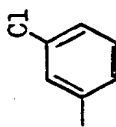
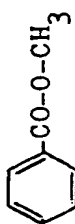
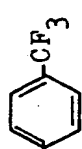
3126265

BASF Aktiengesellschaft

- 5 - 6

O.Z. 0050/035249

35 30 25 20 15 10 5

Triarylphosphin	T=80°C, p=6-8 bar		T=100°C, p=10-12 bar		T=100°C, p=8-10 bar		v			
	t(min)	a(%)	b(%)	t(min)	a(%)	b(%)				
zum Vergleich										
Triphenylphosphin	80	96	77	63	94	69	57	94	72	1,00
erfindungsgemäß										
R in PR ₃										
	49	95	87	39	93	76	37	96	79	1,65
	46	93	87	40	97	77	34	93	80	1,70
	45	97	88	35	95	79	30	95	82	1,83
	40	95	89	32	94	81	28	95	82	1,95

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.